

## UJI BANDING METODA SSA DAN AAN PADA ANALISIS UNSUR MAYOR DAN MINOR DALAM MINERAL ZIRKON KALIMANTAN

### THE METHOD COMPARISON OF AAS AND NAA FOR ANALYSIS OF MAJOR AND MINOR ELEMENTS IN MINERAL ZIRCON SAMPLE FROM KALIMANTAN

C. Supriyanto, Sukirno, Samin

Pusat Sains dan Teknologi Akselerator – BATAN,  
Jl. Babarsari Kotak Pos 6101 Ykbb, Yogyakarta 55281  
e-mail: supriyanto@batan.go.id

Diterima 11 Agustus 2014, diterima dalam bentuk perbaikan 23 Januari 2015, disetujui 27 Januari 2015

#### ABSTRAK

**UJI BANDING METODA SSA DAN AAN PADA ANALISIS UNSUR MAYOR DAN MINOR DALAM MINERAL ZIRKON KALIMANTAN.** Telah dilakukan perbandingan metoda spektrometri serapan atom (SSA) dan analisis aktivasi neutron (AAN) pada analisis unsur mayor dan minor dalam cuplikan mineral zirkon dari Kalimantan. Validasi metoda SSA dan AAN dilakukan dengan analisis unsur Cr, Fe, Al, Si dan Zr dalam CRM pasir zirkon buatan PTAPB-BATAN tahun 2009. Berdasarkan perhitungan secara statistik diperoleh nilai akurasi berada pada rentang persyaratan 90 – 110% dengan presisi < 5%. Diperoleh kadar Cr, Fe, Al, Si dan Zr dalam cuplikan dengan metoda SSA masing-masing  $0,123 \pm 0,004\%$ ,  $3,522 \pm 0,119\%$ ,  $0,345 \pm 0,002\%$ ,  $11,788 \pm 1,211\%$  dan  $38,161 \pm 1,022\%$ . Sedangkan dengan metoda AAN diperoleh kadar Cr, Fe, Al, dan Zr masing-masing  $0,110 \pm 0,007\%$ ,  $3,764 \pm 0,320\%$ ,  $0,549 \pm 0,006\%$ , dan  $38,986 \pm 0,330\%$ . Hasil uji t menunjukkan unsur Cr, Fe, dan Zr pada signifikansi 5%, tidak ada perbedaan karena masing-masing nilai  $t_0 < t_{t(5\%)}$ , sedangkan unsur Al terdapat perbedaan. Hasil uji F menunjukkan unsur Cr dan Zr pada signifikansi 5% tidak ada perbedaan kecermatan, sedangkan unsur Fe terdapat perbedaan kecermatan.

**Kata kunci:** uji banding metode SSA dan AAN, mineral zirkon, uji t, uji F

#### ABSTRACT

**THE METHOD COMPARISON OF AAS AND NAA FOR ANALYSIS OF MAJOR AND MINOR ELEMENTS IN MINERAL ZIRCON SAMPLE FROM KALIMANTAN.** The comparison of atomic absorption spectrometry (AAS) and neutron activation analysis (NAA) of the major and minor elements in mineral zircon sample from Kalimantan has been carried out. The validation of AAS and NAA method were done by analysis of Cr, Fe, Al, Si, and Zr elements in certified reference materials (CRM) zircon sands that produced by PTAPB-BATAN Yogyakarta in 2009. Based on the performing statistic calculation using CRM zircon sands, the accuracy and precision parameters of AAS and NAA method that obtained were in the ring of permissible criterias: 90 – 110% and < 5% respectively. The average concentration of Cr, Fe, Al, Si, and Zr elements in zircon samples using AAS method were  $0.123 \pm 0.004\%$ ,  $3.522 \pm 0.119\%$ ,  $0.345 \pm 0.002\%$ ,  $11.788 \pm 1.211\%$  and  $38.161 \pm 1.022\%$  respectively. While the results of Cr, Fe, Al, Si, and Zr obtained using NAA method were  $0.110 \pm 0.007\%$ ,  $3.764 \pm 0.320\%$ ,  $0.549 \pm 0.006\%$ , and  $38.986 \pm 0.330\%$ , respectively. The t test result to Cr, Fe, and Zr at level of significant 5% were <  $t_{t(5\%)}$  that shown there were no significant different of the mean concentration, while for Al showed significant difference whether at level of significant 5%. The F test result for both methods of Cr and Zr at level of significant 5% showed no different accuracy, while F test of Fe at level of significant 5% showed the different accuracy.

**Keywords:** comparison of AAS and NAA method, mineral zircon, t test, F test

#### PENDAHULUAN

Mineral zirkon yang berasal dari Kalimantan, merupakan salah satu sumber zirkonium dan sebagai bahan galian tambang yang bernilai ekonomis tinggi. Mineral ini dijumpai salah satunya pada lapisan sedimen aluvial bersama-sama dengan mineral berat lainnya dalam bentuk pasir/konsentrat zirkon. Lokasi penyebaran mineral zirkon cukup bervariasi tergantung pada karakteristik lapisan tanahnya. Penyebaran zirkon di Pulau Sumatera,

Kepulauan Riau, Pulau Bangka dan Pulau Belitung mengikuti penyebaran kasiterit yang dinamakan "Tin Belt". Adapun di Pulau Kalimantan, penyebarannya berindikasi pada penyebaran sedimen alluvial <sup>(1,2)</sup>.

Zirkonium (Zr) adalah unsur yang mempunyai beberapa sifat yang menguntungkan, seperti tahan terhadap suhu tinggi, tahan korosi, mempunyai tampang lintang neutron termal yang kecil (0,18 - 0,2 barn), dan dapat menaikkan sifat fisis terhadap logam paduannya <sup>(3)</sup>. Berdasarkan sifat-sifat tersebut, zirkonium sering digunakan dalam berbagai bidang industri seperti bidang elektronik, kedokteran, industri bola lampu, dan industri logam. Dalam bidang industri nuklir, zirkonium dimanfaatkan sebagai bahan struktur reaktor nuklir maupun kelongsong bahan bakar nuklir, selain itu, pada bahan bakar reaktor suhu tinggi zirkonium dalam bentuk zirkon karbida (ZrC) digunakan sebagai bahan pelapis bahan bakar.

Saat ini di PSTA-BATAN sedang dilakukan proses pembuatan zirkonia dengan bahan baku pasir zirkon yang berasal dari pengolahan mineral zirkon Kalimantan. Untuk mengetahui kualitas zirkonia yang dihasilkan, diperlukan metode analisis yang mampu dan handal dalam hal validitas hasil uji, sehingga zirkonia yang dihasilkan dapat memenuhi persyaratan dan dapat digunakan baik dalam industri nuklir maupun industri lainnya.

Laboratorium PSTA-BATAN Yogyakarta merupakan laboratorium pengujian yang telah terakreditasi oleh Komite Akreditasi Nasional (KAN). Beberapa metode uji yang digunakan dalam pengujian antara lain adalah metoda nyala spektrometri serapan atom (SSA) dan metoda analisis aktivasi neutron (AAN). Salah satu persyaratan yang harus dipenuhi berdasarkan SNI-19-17025-2008 pada butir 5.9.b dan 5.9.c yang menyebutkan bahwa laboratorium pengujian diwajibkan melakukan uji banding antar laboratorium maupun pengujian dengan metoda yang berbeda dalam laboratorium. Di samping itu, laboratorium yang telah terakreditasi perlu melakukan penelitian dan pengujian terhadap metode uji yang digunakan untuk memperoleh data yang memenuhi persyaratan BSN-101-1991. Penerapan BSN-101-1991 bagi laboratorium bertujuan untuk mencapai konsistensi mutu secara terencana, terkendali dan efisien, sehingga menjamin peningkatan mutu kegiatan operasional laboratorium secara berkesinambungan dan akan memberikan kepercayaan terhadap kemampuan laboratorium dalam menghasilkan data uji yang diinginkan secara konsisten. Untuk memenuhi beberapa persyaratan tersebut, dilakukan uji banding metoda Spektrometri Serapan Atom (SSA) dan Analisis Aktivasi Neutron (AAN) pada analisis unsur Cr, Fe, Al, Si dan Zr.

Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan unjuk kerja metoda AAS dan AAN, sehingga hasil uji yang diperoleh memenuhi persyaratan BSN-101-1991 dan SNI-19-17025-2008. Selain itu dari data kadar unsur yang diperoleh dapat digunakan sebagai informasi yang penting untuk kontrol kualitas produk zirkonia.

### Prinsip SSA

Spektrometri serapan atom merupakan metoda analisis yang didasarkan pada proses penyerapan energi radiasi oleh atom-atom yang berada pada tingkat energi dasar (*ground state*). Penyerapan itu menyebabkan tereksitasinya elektron dalam kulit atom ke tingkat energi yang lebih tinggi (*excited state*). Pengurangan intensitas radiasi yang diberikan sebanding dengan jumlah atom pada tingkat energi dasar yang menyerap energi radiasi tersebut. Dengan mengukur intensitas radiasi yang diteruskan (transmitansi) atau mengukur intensitas radiasi yang diserap (absorbansi), maka konsentrasi unsur dalam contoh uji dapat ditentukan. Analisis secara kualitatif dilakukan satu persatu menggunakan lampu katoda rongga sesuai unsur yang diduga. Jika pada panjang gelombang tertentu dan lampu katoda rongga tertentu larutan memberikan absorbansi, berarti cuplikan mengandung unsur sesuai dengan lampu yang digunakan. Analisis secara kuantitatif dapat dilakukan dengan membuat kurva kalibrasi antara konsentrasi standar unsur dengan absorbansi. Absorbansi yang dihasilkan dari larutan cuplikan diinterpolasikan pada kurva kalibrasi, sehingga kadar unsur dalam cuplikan dapat ditentukan. Kadar unsur dalam cuplikan dihitung dengan menggunakan persamaan (1) sebagai berikut <sup>(4)</sup>:

$$Kadar = \frac{C_{reg} \times P \times V}{G} \quad (1)$$

di mana  $C_{reg}$  = konsentrasi regresi unsur,  $P$  = faktor pemekatan,  $V$  = Volume pelarutan dan  $G$  = berat cuplikan.

## Prinsip AAN

Reaksi inti ini berlangsung di fasilitas iradiasi yang menyediakan sumber neutron. Hasil interaksi tersebut menghasilkan unsur radioaktif dan dalam keadaan tidak stabil. Untuk mencapai ke keadaan stabil, unsur tersebut melepaskan partikel beta yang umumnya diikuti oleh emisi sinar gamma. Sinar gamma yang diemisikan adalah bersifat khas untuk setiap radionuklida, dan umumnya akan membentuk suatu spektrum yang disebut sebagai spektrum gamma. Dengan menggunakan detektor HPGe resolusi tinggi, spektrum yang terbentuk dapat dipilah dan radionuklida yang terkandung dalam materi dapat diidentifikasi dan selanjutnya dikuantifikasi. Analisis secara kualitatif dilakukan untuk mengetahui jenis unsur yang terdapat dalam cuplikan dengan menentukan tenaga dari tiap-tiap puncak spektrum  $\gamma$  yang ditampilkan pada layar, kemudian dicocokkan dengan tabel isotop, sedangkan analisis secara kuantitatif dilakukan dengan menentukan intensitasnya kemudian kadar unsur dalam cuplikan ditentukan secara komparatif dengan membandingkan kadar unsur yang ada dalam standar sekunder dengan kadar unsur yang ada dalam cuplikan menggunakan persamaan (2), (3), dan (4) sebagai berikut <sup>(5, 6)</sup>:

$$K_c = \frac{(C_{ps_0})_{cuplikan}}{(C_{ps_0})_{standar}} \times K_s \quad (2)$$

$$C_{pst} = \frac{netto}{t_{cacah}} \quad (3)$$

$$C_{ps_0} = C_{pst} \cdot e^{0,693 \times t / T} \quad (4)$$

Keterangan:

$K_c$  = kadar unsur dalam cuplikan ( $\mu\text{g/ml}$  atau  $\mu\text{g/g}$ )

$K_s$  = kadar unsur dalam standar ( $\mu\text{g/ml}$  atau  $\mu\text{g/g}$ )

$C_{ps_0}$  = laju cacah pada saat  $t = 0$  (cps) yaitu saat penembakan neutron dihentikan

$C_{ps_t}$  = laju cacah pada saat  $t$  detik (cps)

$t$  = waktu tunda cuplikan (jam)

$T$  = waktu paruh unsur (jam)

$Netto$  = hasil pencacahan selama waktu pencacahan

$t_{cacah}$  = lama waktu pencacahan (detik)

## METODOLOGI

### Bahan

Cuplikan mineral zirkon Kalimantan, lolos 200 mesh, larutan standar titrisol Cr, Fe, Al, Si, Hf dan Zr konsentrasi 1000 ppm buatan Merck, bahan pelarut asam nitrat pekat, asam klorida pekat dan asam fluorida pekat, larutan *modifier* (larutan campuran  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,3 N,  $\text{HCl}$  0,1 N, Fe 400 ppm dan Al 300 ppm) masing-masing buatan Merck, CRM pasir zirkon buatan PTAPB tahun 2009, dengan komposisi antara lain :  $\text{ZrO}_2 = 52,8894\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6565\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,7456\%$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,5276\%$ , bahan bakar asetilen dan nitrous oksid dari Sentra Multi Gas Utama Yogyakarta.

### Alat Penelitian

Satu perangkat alat spektrometer serapan atom (SSA) tipe 50 AA buatan Varian Techtron, Australia. Seperangkat spektrometri gamma detektor HPGe dengan perangkat lunak Genie2000. Timbangan analitik, ayakan, homogeniser, teflon bom digester, peralatan dari gelas (gelas beker, labu ukur), vial polietilen, mikro pipet effendorf, tungku pemanas, kompor listrik dan neraca analitik.

### Preparasi Cuplikan

Cuplikan mineral zirkon ditimbang seberat 0,1 g, dimasukkan ke dalam tabung teflon, dibasahi dengan akuades, ditambah 1 ml asam fluorida pekat, dan 1 ml asam nitrat pekat, dimasukkan ke dalam tabung terbuat dari *stainless steel* ditutup rapat dan dimasukkan ke dalam tungku pemanas, dipanaskan pada suhu  $150^\circ\text{C}$  selama 4 jam. Setelah dingin dituang ke dalam gelas beker teflon, dan dipanaskan di atas pemanas yang berisi pasir. Hasil pemanasan setelah dingin dituang ke dalam labu takar 10 ml dan ditepatkan dengan penambahan akuades sampai batas tanda, larutan siap untuk dilakukan analisis. Sedangkan preparasi analisis secara AAN adalah standar

sekunder unsur Cr, Fe, Al, Hf, dan Zr, CRM pasir zirkon, cuplikan mineral zirkon Kalimantan, dipersiapkan dan ditimbang masing-masing 0,1 g dalam vial poliethilen. Hasil penimbangan ditambah vial kosong (blanko), secara bersama-sama dimasukkan dalam kelongsong iradiasi. Iradiasi dilakukan dalam fasilitas sistem *rabbit Lazy Susan*, reaktor nuklir Kartini Yogyakarta. Waktu iradiasi dilakukan 12 jam dengan fluks neutron berkisar  $0,5 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Setelah proses iradiasi neutron selesai, cuplikan didinginkan (*cooling*) selama 20 hari untuk pencacahan unsur Cr, Fe, Hf, Si dan Zr. Khusus unsur Al lama waktu iradiasi, pendinginan, dan pencacahan masing-masing 5 menit, dengan jumlah sampel yang dianalisis sebanyak 8 buah.

### Pengujian akurasi dan presisi

Akurasi merupakan ketelitian metode uji atau kedekatan antar nilai terukur dengan nilai yang diterima, sedangkan presisi menunjukkan kesesuaian antara beberapa pengulangan yang diukur dengan cara yang sama dan biasanya dinyatakan dalam bentuk nilai *relative standard deviation* (RSD). Nilai akurasi dan presisi pada analisis unsur dengan metoda SSA dan AAN masing-masing ditentukan dengan analisis CRM pasir zirkon buatan PTAPB tahun 2009. Nilai akurasi dengan metoda SSA dan AAN diperoleh dengan membandingkan kadar unsur hasil analisis dengan kadar unsur yang ada dalam sertifikat, sedangkan nilai presisi ditentukan berdasarkan nilai standar deviasi (*S*) yang diperoleh dari pengulangan dengan cara yang sama. Nilai akurasi dan presisi dihitung dengan menggunakan persamaan (5) dan (6) <sup>(7)</sup> :

$$\text{Akurasi} = \left[ 100\% - \frac{(K_s - K_{HA})}{K_{HA}} \times 100\% \right] \quad (5)$$

$$\text{Presisi} = \left( \frac{S}{K_{HA}} \times 100\% \right) \quad (6)$$

di mana:  $K_s$  = kadar dalam sertifikat,  $K_{HA}$  = Kadar hasil analisis, dan  $S$  = Standar deviasi.

### Batas deteksi unsur

Pada metoda SSA batas deteksi (*LOD*) unsur ditentukan berdasarkan perhitungan secara statistik dari kurva kalibrasi antara konsentrasi lawan serapan masing-masing unsur. Berdasarkan kurva kalibrasi masing-masing unsur diperoleh persamaan garis linier  $y = ax + b$ , harga standar deviasi ( $S_{y/x}$ ), besar serapan pada batas deteksi ( $Y_{bd}$ ), kadar pada batas deteksi ( $X_{bd}$ ) dihitung dengan persamaan (7), (8), dan (9) <sup>(8,9)</sup>.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y - \hat{y})^2}{(n-2)}} \quad (7)$$

$$Y_{bd} = a + 3 S_{y/x} \quad (8)$$

$$X_{bd} = \frac{Y_{bd} - b}{a} \quad (9)$$

di mana:  $S_{y/x}$  = harga standar deviasi,  $Y_{bd}$  = besar serapan pada batas deteksi, dan  $X_{bd}$  = kadar pada batas deteksi.

Pada metoda AAN batas deteksi (*LOD*) unsur ditentukan berdasar area *compton continue* atau latar belakang yang berasal dari efek Compton dengan perhitungan area batas deteksi menggunakan metoda Currie dengan persamaan <sup>(10,11)</sup>:

$$L_C = k \cdot \sigma_0 = k \sqrt{B \left( 1 + \frac{n}{2m} \right)} \quad (10)$$

$$L_D = k_2 + 2 L_C \quad (11)$$

di mana:  $L_C$  = limit kritis,  $L_D$  = limit pelaporan,  $\sigma_0$  = deviasi standar dari cacah latar belakang,  $k$  = konstanta distribusi normal yang berkaitan dengan tingkat kepercayaan,  $B$  = cacah latar belakang, bisa dihitung dengan metode Covell, dan  $n, m$  = berkaitan dengan kondisi pengambilan data spektrum. Dengan mengambil tingkat kepercayaan 95%, maka harga  $k = 1,645$ , sehingga persamaan (10) menjadi:

$$L_D = 2,71 + 3,29 \sqrt{B \left( 1 + \frac{n}{2m} \right)} \quad (12)$$

### Analisis cuplikan mineral zirkon dengan metoda SSA dan AAN

Analisis cuplikan mineral zirkon dengan metoda SSA dilakukan dengan teknik kurva kalibrasi standar yaitu dengan mengukur serapan unsur Cr, Fe, Al, Si dan Zr dalam cuplikan. Serapan yang diperoleh kemudian diinterpolasikan ke dalam kurva standar masing-masing unsur, sehingga akan diperoleh konsentrasi regresi masing-masing unsur. Kadar unsur Cr, Fe, Al, Si dan Zr dalam cuplikan dihitung dengan persamaan (1). Sedangkan analisis dengan metoda AAN, pengukuran dilakukan secara komparatif yaitu dengan membandingkan hasil cacah per detik (cps) cuplikan dengan cacah per detik (cps) cuplikan standar sekunder, dengan waktu pencacahan masing-masing 1000 detik. Kadar unsur dalam cuplikan mineral zirkon dihitung berdasarkan persamaan (2), (3) dan (4).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Validasi metoda SSA

Validasi metoda SSA dilakukan dengan melakukan analisis terhadap CRM pasir zirkon buatan PTAPB-BATAN tahun 2009. Hasil analisis dengan pengulangan sebanyak 8 kali yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan data sertifikat CRM dan dihitung nilai akurasi dan presisi menggunakan persamaan (5) dan (6), seperti disajikan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Validasi metoda SSA dengan CRM pasir zirkon.

CRM	Unsur	Hasil Analisis, %	Kadar unsur Sertifikat <sup>(12)</sup>	Akurasi, %	Presisi, %	Batas deteksi, ppm	Daerah kerja, ppm
Pasir Zirkon	Cr	0,369 ± 0,009	0,3610 ± 0,0048	102,22	2,44	0,59	1,0 - 5,0
	Fe	0,489 ± 0,021	0,5215 ± 0,0043	93,77	4,29	0,073	0,5 - 2,5
	Al	0,345 ± 0,012	0,3474 ± 0,0043	99,31	3,48	3,84	10,0 - 50,0
	Si	16,951 ± 0,44	18,2085 ± 0,0594	93,09	2,59	0,513	5,0 - 25,0
	Zr	36,689 ± 0,76	39,1541 ± 0,0698	93,70	2,07	16,16	50,0 - 250,0

Berdasarkan pada Tabel 1, validasi metoda SSA menggunakan CRM pasir zirkon buatan PTAPB tahun 2009, diperoleh nilai akurasi unsur Cr, Fe, Al, Si dan Zr dengan rentang 93,09 sampai 102,22% dan nilai presisi dengan rentang 2,07% sampai 4,29%. Menurut Sunardi <sup>(7)</sup>, suatu metoda dikatakan baik apabila metoda tersebut memberikan nilai akurasi dengan kisaran 90 – 110% dengan nilai presisi < 5%. Berdasarkan hal tersebut, metoda SSA adalah layak dengan perolehan nilai akurasi dan presisi yang memenuhi persyaratan.

Batas deteksi unsur didefinisikan sebagai konsentrasi analit terendah yang masih dapat dideteksi. Pada metoda SSA, batas deteksi unsur Cr, Fe, Al, Si dan Zr dalam cuplikan ditentukan dengan persamaan (7), (8), dan (9). Contoh perhitungan batas deteksi unsur Fe disajikan pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Contoh hasil perhitungan batas deteksi unsur Fe.

X, konsentrasi (ppm)	Y Serapan	$\hat{Y}$	$(Y-\hat{Y})^2$	$Sy/x$	$Y_{bd}$	$X_{bd}$
0,50	0,060	0,0604	$1,6 \times 10^{-07}$	0,002751	0,01175	0,07251
1,00	0,119	0,1173	$2,89 \times 10^{-06}$			
1,50	0,171	0,1742	$1,02 \times 10^{-05}$			
2,00	0,234	0,2311	$8,41 \times 10^{-06}$			
2,50	0,287	0,2880	$1 \times 10^{-06}$			
$\Sigma (Y-\hat{Y})^2 = 2,27 \times 10^{-05}$						

Hasil perhitungan batas deteksi unsur Fe (Tabel 2), diperoleh harga  $X_{bd}$  yang menunjukkan batas deteksi unsur Fe = 0,073 ppm. Batas deteksi unsur yang lain dihitung dengan cara yang sama, dan hasil perhitungannya disajikan pada Tabel 1. Berdasarkan pada Tabel 1, terlihat bahwa dari ke 5 unsur mempunyai nilai batas deteksi yang berbeda-beda, yang terkecil merupakan unsur Fe dengan batas deteksi 0,073 ppm dan yang tertinggi adalah unsur Zr dengan batas deteksi 16,16 ppm.

### Validasi metoda AAN

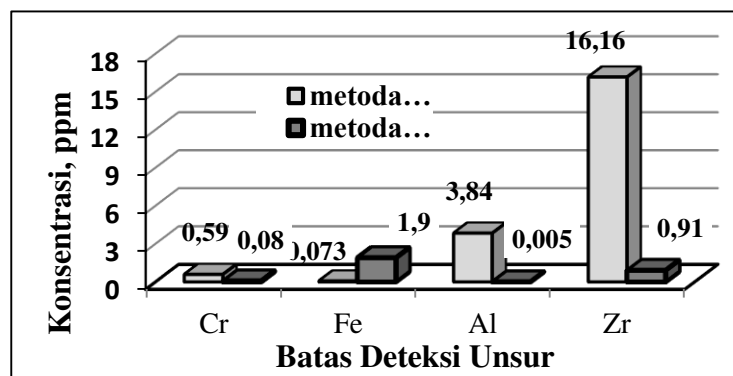
Validasi metoda AAN dilakukan dengan perhitungan akurasi dan presisi unsur Cr, Fe, Al dan Zr menggunakan CRM pasir zirkon buatan PTAPB tahun 2009, sedangkan Si tidak dapat ditentukan dengan metoda AAN karena mempunyai tampang lintang yang terlalu kecil. Akurasi dan presisi ditentukan dengan persamaan (5) dan (6), sedangkan batas deteksi unsur Cr, Fe, Al, dan Zr dihitung dengan persamaan (10), (11), dan (12), dari 8 kali pengulangan cuplikan diperoleh hasil analisis seperti disajikan pada Tabel 3.

**Tabel 3.** Validasi metoda AAN dengan CRM Pasir zirkon buatan PTABP tahun 2009.

CRM	Unsur	Hasil Analisis (%)	Kadar unsur Sertifikat <sup>(12)</sup>	Akurasi (%)	Presisi (%)	Batas deteksi (ppb)
Pasir Zirkon	Cr	$0,347 \pm 0,014$	$0,3610 \pm 0,0048$	96,12	4,10	0,08
	Fe	$0,506 \pm 0,006$	$0,5215 \pm 0,0043$	97,22	1,20	1,90
	Al	$0,346 \pm 0,031$	$0,3474 \pm 0,0043$	99,51	3,01	0,005
	Si	-	$18,2085 \pm 0,0594$	-	-	-
	Zr	$38,069 \pm 0,85$	$39,1541 \pm 0,0698$	97,23	2,23	0,91

Berdasarkan pada Tabel 3, selain unsur Si diperoleh nilai akurasi unsur Cr, Fe, Al, dan Zr dengan rentang 96,12 sampai 99,51% dan nilai presisi dengan rentang 1,20 sampai 4,10%, masih di bawah 5%. Berdasarkan hal tersebut, metoda AAN dinyatakan layak dengan perolehan nilai akurasi dan presisi yang memenuhi persyaratan. Di samping itu terlihat bahwa dari ke 5 unsur selain unsur Si mempunyai nilai yang berbeda-beda, yang terkecil merupakan unsur Al dengan batas deteksi 0,005 ppm dan yang tertinggi adalah unsur Fe dengan batas deteksi 1,90 ppm.

Untuk mengetahui lebih jelasnya, perbandingan batas deteksi antara metoda SSA dan AAN dapat dilihat pada Gambar 1. Berdasarkan pada Gambar 1, dari kedua metoda analisis yang digunakan diperoleh perbedaan nilai batas deteksi. Perbedaan nilai batas deteksi yang terbesar adalah unsur Zr dengan perbandingan 16,16 dan 0,91, unsur Al 3,84 dan 0,005 ppm, unsur Cr 0,59 dan 0,08 ppm, unsur Fe dengan perbandingan 0,073 dan 1,90 ppm. Berdasarkan hal tersebut dapat disimpulkan bahwa pada analisis unsur Cr, Fe, Al dan Zr secara umum kecuali unsur Fe diperoleh nilai batas deteksi metoda AAN lebih kecil dari pada metoda SAA. Hal ini dapat disebabkan karena unsur Fe mempunyai tampang lintang serapan neutron yang lebih kecil dibandingkan dengan ketiga unsur sehingga berpengaruh terhadap kepekaan dari unsur Fe, sedangkan unsur Si tidak dapat dilakukan perbandingan kedua metoda.



**Gambar 1.** Perbandingan batas deteksi unsur (LOD) metoda SSA dan AAN.

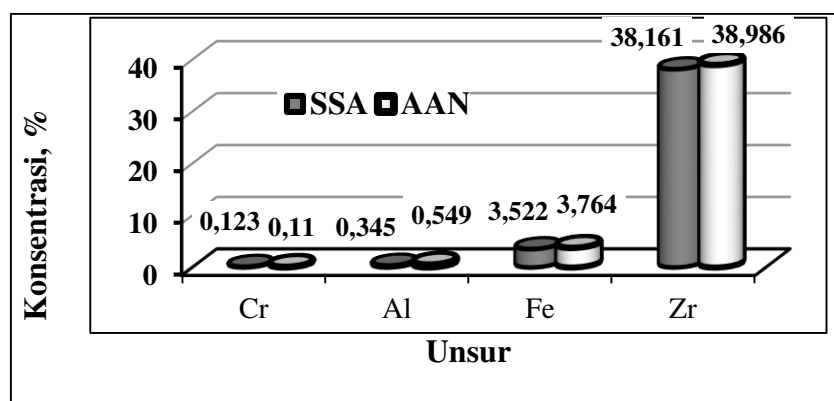
### Aplikasi metoda uji

Metoda SSA dan AAN yang telah tervalidasi kemudian diaplikasikan untuk pengujian unsur Cr, Fe, Al, Si dan Zr dalam cuplikan mineral zirkon dari Kalimantan. Pada metoda SSA konsentrasi unsur dalam cuplikan ditentukan dengan persamaan (1), sedangkan pada metoda AAN ditentukan dengan persamaan (2), (3), dan (4). Hasil perhitungan konsentrasi unsur Cr, Fe, Al, Si dan Zr dengan 8 kali pengulangan seperti disajikan pada Tabel 4, dan secara histogram disajikan pada Gambar 2.

**Tabel 4.** Kadar Cr, Fe, Al, Si dan Zr dalam cuplikan mineral zirkon dengan metoda SSA dan AAN.

Metoda SSA		Metoda AAN	
Unsur	Kadar (%)	Unsur	Kadar (%)
Cr	$0,123 \pm 0,004$	Cr	$0,110 \pm 0,007$
Fe	$3,522 \pm 0,119$	Fe	$3,764 \pm 0,320$
Al	$0,345 \pm 0,002$	Al	$0,549 \pm 0,006$
Si	$11,788 \pm 1,211$	Si	-
Zr	$38,161 \pm 1,022$	Zr	$38,986 \pm 0,330$

Berdasarkan pada Tabel 4, diperoleh rerata konsentrasi unsur Cr, Fe, Al, Si dan Zr dalam cuplikan mineral zirkon dengan metoda SSA dan AAN. Dalam cuplikan mineral zirkon unsur Fe, Si dan Zr merupakan unsur mayor, sedangkan unsur Cr dan Al merupakan unsur minor.



**Gambar 2.** Perbandingan histogram kadar Cr, Al, Fe dan Zr dengan SSA dan AAN.

Pada Gambar 2, terlihat bahwa perbandingan konsentrasi unsur yang diperoleh menggunakan kedua metoda menghasilkan konsentrasi yang hampir sama kecuali unsur Al, dimana dengan menggunakan SSA menghasilkan konsentrasi Al  $0,345 \pm 0,002\%$  sedangkan menggunakan AAN menghasilkan konsentrasi unsur Al  $0,549 \pm 0,006\%$ . Berdasarkan perbedaan hasil kadar unsur Al dalam cuplikan, analisis unsur Al lebih tepat menggunakan metoda SSA hal ini karena umur paruh Al pendek (5 menit) sehingga butuh waktu yang cepat untuk melakukan analisis. Tetapi analisis Al dengan metoda SSA perlu kecermatan karena menggunakan bahan bakar  $N_2O$ -Asetilen sehingga sering terjadi reaksi ionisasi yang tidak diinginkan dalam SSA.

Hasil analisis unsur Cr, Fe, Al dan Zr dalam cuplikan mineral zirkon yang diperoleh dengan metoda SSA dan AAN (Tabel 4), kemudian dilakukan uji  $t$  untuk mengetahui apakah ada perbedaan rerata konsentrasi unsur Cr, Fe, Al dan Zr yang diperoleh, dan uji  $F$  untuk mengetahui kecermatan dari kedua metoda.

### Uji $t$

Uji  $t$  merupakan salah satu uji statistik untuk menguji kebenaran atau kepalsuan hipotesis nihil yang menyatakan bahwa di antara dua buah rerata (*mean*) cuplikan yang diambil secara acak dari populasi yang sama, tidak ada perbedaan yang signifikan. Data pada Tabel 4 dihitung untuk memperoleh simpangan mutlak serta simpangan relatif dari rerata hasil uji, seperti disajikan pada Tabel 5.

**Tabel 5.** Simpangan mutlak dan relatif metoda SSA dan AAN.

Unsur	Rerata (%)		Simpangan mutlak		Simpangan relatif	
	SSA	AAN	SSA	AAN	SSA	AAN
Cr	0,123	0,110	0,004	0,007	3,252	6,364
Fe	3,522	3,764	0,119	0,320	3,379	8,502
Al	0,345	0,549	0,002	0,006	0,579	1,093
Zr	38,161	38,986	1,022	0,330	2,676	0,846

Berdasarkan data pada Tabel 5 dihitung nilai  $t$  menggunakan persamaan (13), (14), dan (15) <sup>(13,14)</sup>:

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad (13)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}} \quad (14)$$

$$S_{\text{relatif}} = \frac{S_{\text{mutlak}}}{\bar{X}} \quad (15)$$

Hasil perhitungan uji  $t$  untuk unsur Cr, Fe, Al dan Zr diperoleh masing-masing 0,152, 0,447, 55,87, dan 0,875. Menurut Suroso <sup>(7)</sup>, menyebutkan nilai  $t$  tabel pada tingkat perbedaan dengan signifikansi 5% adalah  $t_{(5\%)} = 2,28$ . Digunakan tingkat perbedaan dengan signifikansi 5% dengan tujuan untuk mengetahui signifikansi perbedaan rerata kadar unsur antara metoda SSA dan AAN pada taraf kepercayaan 95% . Berdasarkan hasil perhitungan nilai  $t_0$  yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa rerata hasil analisis unsur Cr, Fe dan Zr antara metoda SSA dan AAN pada tingkat perbedaan dengan signifikansi 5% tidak terdapat perbedaan rerata karena nilai  $t$  yang diperoleh masing-masing unsur lebih kecil dari  $t$  tabel. Sedangkan rerata hasil analisis unsur Al antara metoda SSA dan AAN pada tingkat perbedaan dengan signifikansi 5% terdapat perbedaan rerata karena nilai  $t$  unsur Al yang diperoleh lebih besar dari nilai  $t$  tabel ( $55,87 > 2,28$ ). Berdasarkan perbedaan hasil kadar unsur Al dalam cuplikan, analisis unsur Al lebih tepat menggunakan metoda SSA hal ini karena umur paruh Al pendek (5 menit) sehingga butuh waktu yang cepat untuk melakukan analisis. Tetapi analisis Al dengan metoda SSA perlu kecermatan karena menggunakan bahan bakar  $N_2O$ -Asetilen sehingga sering terjadi reaksi ionisasi yang tidak diinginkan dalam SSA.

## Uji F

Uji  $F$  digunakan sebagai kriteria untuk menguji hipotesis, bahwa varians dari 2 populasi sama,  $S_1^2 = S_2^2$ , dan rerata yang berasal dari kedua populasi adalah sama,  $\mu_1 = \mu_2$ . Uji  $F$  diperlukan untuk menentukan kecermatan metode yang dipakai, yaitu besar atau kecilnya variansi hasil pengukuran yang dilakukan secara berulang. Nilai  $F_0$  hitung ditentukan dengan persamaan (16) sebagai berikut <sup>(13,14)</sup> :

$$F_0 = \frac{S_{SSA}^2}{S_{AAN}^2} \quad (16)$$

Hasil perhitungan nilai  $F_0$  untuk unsur Cr, Fe, Al dan Zr diperoleh masing-masing adalah 3,063; 7,231; 9,0; dan 0,104. Menurut Sukardjo <sup>(14)</sup>, menyebutkan bahwa nilai  $F$  pada tingkat perbedaan dengan signifikansi 5% adalah  $F_{(5\%)} = 5,05$ . Berdasarkan hal tersebut dapat disimpulkan bahwa pada tingkat perbedaan dengan signifikansi 5% tidak ada perbedaan kecermatan antara metode SSA dan AAN untuk analisis unsur Cr, dan Zr karena nilai  $F_0$  yang diperoleh masing-masing lebih kecil dari nilai  $F_{(5\%)}$ . Sedangkan pada analisis unsur Fe dan Al pada tingkat perbedaan dengan signifikansi 5% menunjukkan perbedaan kecermatan antara metode SSA dan AAN karena nilai  $F_0$  yang diperoleh masing-masing lebih besar dari nilai  $F_{(5\%)}$ .

## KESIMPULAN



Berdasarkan hasil uji banding metoda SSA dan AAN yang meliputi validitas kedua metoda, uji *t*, maupun uji *F* dapat dinyatakan bahwa pada analisis selain unsur Al tidak ada perbedaan rerata hasil uji antara metoda SSA dan AAN. Uji kecermatan metoda dengan tingkat perbedaan signifikansi 5% menunjukkan tidak ada perbedaan kecermatan antara metoda SSA dan AAN pada analisis unsur Cr dan Zr, sedangkan pada analisis unsur Fe dan Al terdapat perbedaan kecermatan. Berdasarkan data persyaratan jaminan mutu maka dapat disimpulkan bahwa metoda SSA dan AAN cukup valid digunakan untuk analisis Cr, Fe, Zr dan Al dalam cuplikan mineral zirkon Kalimantan, karena nilai simpangan kurang dari 5% sesuai yang dipersyaratkan oleh BSN-101-1991 dan SNI-19-17025-2008.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. KRIS TRI BASUKI, D. BIYANTORO, *J. Tek. Bhn. Nukl.*, 7 (2011), 1 - 73
2. D. HIDAYANTI, SUDARTO, "Kajian Pengawasan Ekspor Pasir Zirkon Yang Mengandung Bahan Sumber (U dan Th)", Prosiding Seminar Nasional Pengembangan Energi Nuklir III, Jakarta, (2010), 273 - 281
3. D. BIYANTORO, M.V. PURWANI, *J. Teknologi Bahan Nuklir*, 9 (2013), 34 - 45
4. C. SUPRIYANTO, SAMIN, SUNARDI, *J. Sains dan Teknologi Nuklir Indonesia*, XII, 1 (2011), 39 - 50
5. S. MURNIASIH, A. TAFTAZANI, *J. Iptek Nuklir Ganendra*, 16 (2013), 26 - 27
6. C. SUPRIYANTO, MUZAKKY, *J. Iptek Nuklir Ganendra*, 13 (2010), 11 - 18
7. SUNARDI, SAMIN, AND C. SUPRIYANTO, *Indo. J. Chem.*, 9 (2009) 236 - 242
8. C. SUPRIYANTO, SAMIN, "Validasi Metode dan Estimasi Ketidakpastian Pengukuran Pada Analisis Unsur Dalam  $ZrO_2$  Hasil Olah Pasir Zirkon", Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah IPTEK Nuklir, Yogyakarta, (2011), 162 - 169
9. C. SUPRIYANTO, MUZAKKY, *J. Iptek Nuklir Ganendra*, 13 (2010), 11 - 18
10. Y. TRI HANDAYANI, "Penentuan Limit Deteksi Pada Puncak Bertumpuk Dalam AAN", Prosiding Seminar Nasional TAN, Yogyakarta, (2013), 1 - 4
11. K. SYUKRIA, I. KUSMARTINI, D.D. LESTIANI, W.Y.N. SYAHFITRI, *J. Iptek Nuklir Ganendra*, 17 (2014), 27-33
12. SAMIN, T.S. SUSANNA, A. TAFTAZANI, C. SUPRIYANTO, "Pembuatan Bahan Acuan Bersertifikat Pasir Zirkon", Program Insentif Diknas, PTAPB-BATAN, Yogyakarta, (2009)
13. SUNARDI, C. SUPRIYANTO, *Indo. J. Chem.*, 8 (2008) 158 - 162
14. C. SUPRIYANTO, SAMIN, *J. Iptek Nuklir Ganendra*, 17 (2014), 45 - 53